

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭58—154529

⑫ Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	厅内整理番号	⑬ 公開 昭和58年(1983)9月14日
C 07 C 57/54		7188—4H	
C 07 B 29/00		6556—4H	発明の数 1
C 07 C 51/00		7188—4H	審査請求 未請求
67/00		6556—4H	
69/653		6556—4H	
102/00		7375—4H	
103/30		7375—4H	

(全 5 頁)

⑭ α—トリフルオロメチルアクリル酸およびその誘導体の製造方法

相模原市南台1—9—2

⑮ 発明者 渕上高正

相模原市南台1—9—1

⑯ 特願 昭57—35932

⑯ 出願人 財団法人相模中央化学研究所

⑰ 出願日 昭57(1982)3月9日

東京都千代田区丸の内1丁目4

⑱ 発明者 尾島巖

番5号

明細書

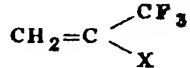
1. 発明の名称

α—トリフルオロメチルアクリル酸およびその誘導体の製造方法

素、臭素又はヨウ素原子であり、Yは水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基又は第二級アミノ基である。)

2. 特許請求の範囲

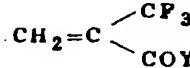
(1) 塩基及びペラジウム触媒の存在下、一般式



で表わされる2—ヘロー-3,3,3—トリフルオロプロペン、一般式

HY

で表わされる化合物及び一般化成素を反応させることからなる、一般式



で表わされるα—トリフルオロメチルアクリル酸およびその誘導体の製造方法(式中、Xは塩

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式



(式中、Yは水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基又は第二級アミノ基である。)で表わされるα—トリフルオロメチルアクリル酸およびその誘導体の製造方法に関する。

本発明の前記一般式(I)で表わされるα—トリフルオロメチルアクリル酸およびその誘導体は重合させることにより含フッ素ポリアクリル酸誘導体に誘導することができる。含フッ素ポリアクリル酸類はLSI製造用レジストとして有用である。

従来、前記一般式(I)で表わされるα—トリフルオロメチルアクリル酸類を製造する方法としては、

(1)トリフルオロアセトンをシアノヒドリンとし、アセチル化した後熱分解して $\alpha$ -トリフルオロアクリロニトリルを合成し、これを加水分解し、塩化水素を付加した後さらに加水分解及び脱水反応を行なうことにより $\alpha$ -トリフルオロアクリル酸を合成する方法 [M. W. Buxton, M. Stacey, and J. C. Tatlow, J. Chem. Soc., 367 (1954). 参照]、及び(2)3,3,3-トリフルオロイソプロペニルリチウムと二酸化炭素との反応によって $\alpha$ -トリフルオロアクリル酸を合成する方法 [F. G. Drakesmith, O. J. Stewart, and P. Tarrant, J. Org. Chem., 33, 280 (1967). 参照]が知られている。しかし、前者は工程が長くしかも全収率も10%以下であり、工業的には到底採用できる方法ではない。後者は危険を発火性のブチルリチウムを用いるため無水条件が必要であり、しかも反応は-110°Cという極低温で行なわなければならぬため工業的合成には適していない。

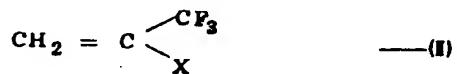
本発明の原料である前記一般式(I)で表わされる2-ハロー-3,3,3-トリフルオロプロパンは、3,3-トリフルオロプロパンに塩素、臭素あるいはヨウ素を付加させることによって得られる1,1,1-トリフルオロー-2,3-ジハロプロパン(参考文献A. L. Henne and M. Nager, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1042 (1951). 参照)脱ハロゲン化水素させることによって容易に製造することができる。また、本発明を実施する際は1,1,1-トリフルオロー-2,3-ジハロプロパンを用いて、系中で直接前記一般式(I)で表わされる2-ハロー-3,3-3-トリフルオロプロパンに変換して用いることもできる。

本発明は塩基の存在下に行なうことを必須条件とする。塩基としては、アルカリ金属の水素化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、アルカリ金属アミド、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン等が挙げられる。塩基の使用量は前

特開昭58-154529(2)

本発明者等は従来法の欠点を克服すべく検討した結果、2-ハロー-3,3,3-トリフルオロプロパンから一挙に $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸およびその誘導体を合成する工業的方法を見出し本発明を完成した。

本発明は塩基及びパラジウム触媒の存在下、一般式



(式中、Xは塩素、臭素又はヨウ素原子である。)で表わされる2-ハロー-3,3,3-トリフルオロプロパン、一般式



(式中、Yは水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基又は第二級アミノ基である。)で表わされる化合物及び一酸化炭素を反応させ、前記一般式(I)で表わされる $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸およびその誘導体を製造するものである。

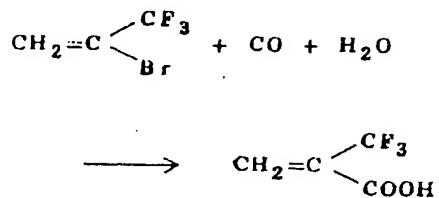
前記一般式(I)の化合物に対して等モルでよい。また、1,1,1-トリフルオロー-2,3-ジハロプロパンを用いる場合には2倍モル用いるのが好ましい。

更に本発明はパラジウム触媒の存在下に行なうことを必須条件とする。パラジウム触媒としては、パラジウム塩、パラジウム炭素、及び路歴パラジウム、塩化パラジウム等のパラジウム塩に三級ホスフィンを添加した触媒、及びジタロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム等のパラジウム錯体、更にこれらのパラジウム錯体を粗体に拘束したもの等を例示することができる。触媒の使用量は前記一般式(I)の化合物に対して1/1000~1/10モルの範囲で用いることができる。

本発明は常圧でも進行するが反応時間、収率の点から10~200気圧の範囲で行なうのが好ましい。触媒は必ずしも必要ではないが、一般的に<sup>400°C</sup>触媒を用いた方が良いので好ましい。触媒としては、

反応に直接関与しないもの、例えば塩化メチレン、クロロホルム、アセトニトリル、エーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジグライム、ベンゼン、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド等を使用することが出来る。反応温度は室温から200℃の範囲で行なうことができる。

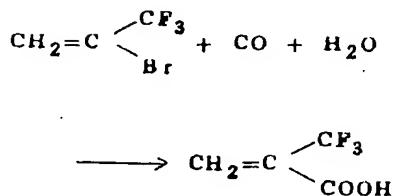
### 実験例 1



ジクロロビス(トリフェニルホスフィン) パラジウム 51.0mg (0.50mmol)、2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロベン 8.75g (50mmol)、  
水 0.9g (50mmol)、3-トリフルオロメチルアクリル酸 3.90g (収率 56%)

(νc=0) , 1630 (νc=c) cm<sup>-1</sup>.  
質量スペクトル: m/e M<sup>+</sup> 140 (67),  
123 (40), 120 (12), 101 (26),  
95 (26), 76 (73), 75 (56), 73  
(13), 69 (100), 53 (11), 45  
(54), 31 (17), 27 (12), 26  
(14).

### 実験例 2



ジクロロビス(トリフェニルホスフィン) パラジウム 70.2mg (0.10mmol)、2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロベン 1.75g (10mmol)、  
水 0.18g (10mmol)、トリエチルアミン 1.52

特開昭58-154529(3)  
トリエチルアミン 7.58g (75mmol) 及び溶媒の  
テトラヒドロフラン 50mLを 200mLのオートクレ  
ーブに入れ、30気圧の一酸化炭素圧下 60℃で  
18時間加熱攪拌した。反応混合物に 1N-塩酸  
を加えエチルエーテルで抽出を行なった後、ノナ  
ンを内部基準とする反応混合物の GLC 分析によ  
り、2-トリフルオロメチルアクリル酸を収率 40  
%で得た。反応混合物を蒸留することにより、沸  
点 79~81℃ / 40mmHg を有する純物を 2-ト  
リフルオロメチルアクリル酸 3.90g (収率 56%)  
を得た。

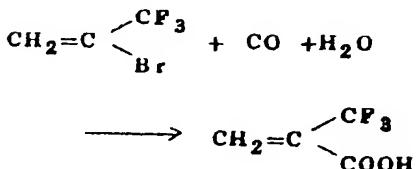
融点: 52.5~53.0℃

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>:TMS) : δ 6.52 (四重線,  
J=1.3Hz, 1H), 6.80 (四重線,  
J=1.8Hz, 1H), 9.46 (一重線,  
1H).

<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>:CFCl<sub>3</sub>): δ -66.54  
IR (KBr): 3600~2400 (νOH), 1710

g (15mmol) 及び溶媒の N,N-ジメチルホルム  
アミド 10mLを 50mLのオートクレーブに入れ 40  
気圧の一酸化炭素圧下、60℃で 18時間加熱攪  
拌した。反応混合物に 1N-塩酸を加えて、酢酸  
エチルで抽出を行なった後、ノナンを内部基準と  
する反応混合物の GLC 分析により、2-トリフル  
オロメチルアクリル酸を収率 78%で得た。GLC  
分取により純物を 2-トリフルオロメチルアクリ  
ル酸を単離した。

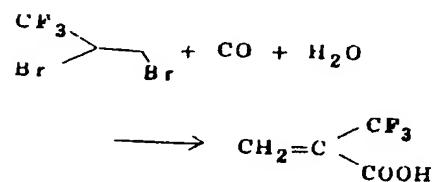
### 実験例 3



ジクロロビス(トリフェニルホスフィン) パラ  
ジウム 70.2mg (0.10mmol)、2-ブロモ-3,3,3-  
トリフルオロプロベン 1.75g (10mmol)、  
水 0.18g (10mmol)

メタリウム (1.0mmol)、トリエチルアミン 1.52g (15mmol) 及び溶媒のテトラヒドロフラン 10mL を 50mL のオートクレーブに入れ 35 気圧の一酸化炭素圧下、60℃で 18 時間加熱攪拌した。反応混合物に 1N-塩酸を加えてエチルエーテルで抽出を行なった後、ノナンを内部基準とする反応混合物の GLC 分析により α-トリフルオロメチルアクリル酸を収率 60% で得た。

#### 実験例 4



ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) ベラジウム 70.2mg (0.10mmol)、2,3-ジブロモ-1,1,1-トリフルオロプロパン 2.56g (10mmol)、水 0.18g (10mmol)、トリエチルアミン 3.03g

フラン 10mL を 50mL のオートクレーブに入れ 50 気圧の一酸化炭素圧下、100℃で 7 時間加熱攪拌した。反応混合物をエチルエーテルで抽出を行なった後、トルエンを内部基準とする反応混合物の GLC 分析により、α-トリフルオロメチル-N,N-ジエチルアクリルアミドを収率 43% で得た。GLC 分析により純粋な α-トリフルオロメチル-N,N-ジエチルアクリルアミドを単離した。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>:TMS) : δ 1.15 (三重線, J=7.0Hz, 6H), 3.40 (四重線, J=7.0Hz, 4H), 5.58~5.65 (多重線, 1H), 5.89~6.00 (多重線, 1H).

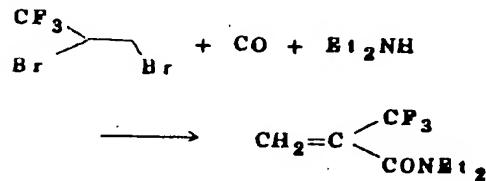
<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>:CFCl<sub>3</sub>) : -65.73 (三重線, 1.3Hz)

IR (neat) : 3000 (νc=c-H), 1640 (νc=O) cm<sup>-1</sup>.

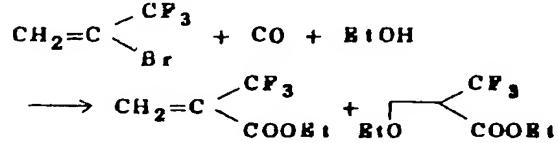
#### 実験例 5

特開昭58-154529(4) (30mmol) 及び溶媒のテトラヒドロフラン 10mL を 50mL のオートクレーブに入れ 50 気圧の一酸化炭素圧下、60℃で 18 時間加熱攪拌した。反応混合物に 1N-塩酸を加えて、エチルエーテルで抽出を行なった後ノナンを内部基準とする反応混合物の GLC 分析により、α-トリフルオロメチルアクリル酸を収率 40% で得た。

#### 実験例 5



ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) ベラジウム 70.2mg (0.10mmol)、2,3-ジブロモ-1,1,1-トリフルオロプロパン 2.56g (10mmol)、ジエチルアミン 0.73g (10mmol)、トリエチルアミン 2.53g (25mmol) 及び溶媒のテトラヒドロ



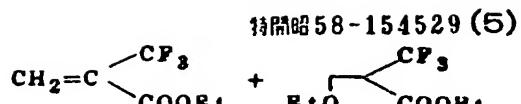
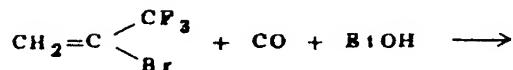
ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) ベラジウム 70.2mg (0.10mmol)、2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロパン 1.75g (10mmol)、エチルアルコール 0.46g (10mmol)、トリエチルアミン 1.01g (10mmol) 及び溶媒のベンゼン 20mL を 50mL のオートクレーブに入れ、10 気圧の一酸化炭素圧下、80℃で 15 時間加熱攪拌した。トルエンを内部基準とする反応混合物の GLC 分析により、α-トリフルオロメチルアクリル酸エチル及び 3,3,3-トリフルオロ-2-エトキシメチルプロピオン酸エチルが各々 41% 及び 47% の収率で得た。GLC 分析により純粋な α-トリフルオロメチルアクリル酸エチルを単離した。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>:TMS) : δ 1.31 (三重線,

$J = 7.0 \text{ Hz, } 3\text{H}$ , 4.26 (四重線,  $J = 7.0 \text{ Hz, } 2\text{H}$ ), 6.34~6.42 (多重線, 1H), 6.60~6.68 (多重線, 1H).  
 $^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{CDCl}_3 : \text{CFCl}_3$ ):  $\delta = -66.27$  (三重線,  $J = 1.5 \text{ Hz}$ ).  
 $\text{IR} (\text{neat})$ : 3150 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}-\text{H}}$ ), 1735 ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ), 1645 ( $\text{C}=\text{C}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  
 $\text{質量スペクトル}$ :  $m/e$   $\text{M}^+$  168 (0), 123 (100), 101 (14), 99 (10), 95 (16), 69 (22), 29 (29), 28 (19), 27 (12).

元素分析: 実測値(%) 計算値(%)  
 C: 42.60 42.87  
 H: 4.15 4.20

### 実験例 7



ジクロロビス(トリフルオロエチル)ペタジウム 210.6mg (0.30mmol), 2-ブロモ-3,3,5-トリフルオロブロベン 1.75g (10mmol), エチルアルコール 0.46g (10mmol), トリエチルアミン 1.52g (15mmol) 及び精製のテトラヒドロフラン 10ml を 50ml のオートクレーブに入れ 45 気圧の一酸化炭素圧下、60℃で 16 時間加熱攪拌した。トルエンを内部基準とする反応混合物の GLC 分析により、 $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸エチル及び 3,3,5-トリフルオロ-2-エトキシメチルプロピオン酸<sup>エカル</sup>が各々 43% 及び 46% の収率で得られた。

特許出願人

財団法人 相模中央化学研究所

